Über
aromatische Antimonverbindungen.

Inaugural-Dissertation

der

hohen philosophischen Fakultät der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Julius Hasenbäumer

aus Hamm i. Westf.

ACAD. LEGD. BAT. BIBL.

Rostock.

Carl Boldt'sche Hof-Buchdruckerei.

1898.

Referent: Herr Professor Dr. A. Michaelis.

Seiner lieben Mutter

in Dankbarkeit

gewidmet vom

Verfasser.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41552726_0040

Theoretischer Teil.

Die aromatischen Antimonverbindungen leiten sich von Antimontrichlorid $SbCl_3$ in der Weise ab, dass die Chloratome durch aromatische Radikale ersetzt sind. In analoger Weise sind die aromatischen Phosphor- und Arsenverbindungen Derivate des Phosphor- und Arsentrichlorids.

Unter den Phosphorverbindungen giebt es auch solche, die sich von Phosphorwasserstoff PH_3 ableiten, wie das Phenylphosphin $C_6H_5PH_2$, und auch von den Arsenverbindungen ist in neuester Zeit ein Derivat des Arsenwasserstoffs dargestellt worden. A. W. Palmer[1] erhielt nämlich durch Reduktion des Kakodylchlorids $(CH_3)_2AsCl$ mit Zink- und Salzsäure das Dimethylarsin $(CH_3)_2AsH$. Dagegen sind entsprechende Antimonverbindungen nicht bekannt und auch wegen des fast ganz zurücktretenden basischen Charakters des Antimonwasserstoffs nicht wohl zu erwarten.

Die erste aromatische Antimonverbindung ist das von A. Michaelis und Reese[2] dargestellte Triphenylstibin $(C_6H_5)_3Sb$. Sie erhielten dasselbe durch Einwirkung von Natrium auf ein Gemisch von Chlorbenzol, Antimontrichlorid und Benzol. Von dieser Verbindung leiten sich ab das Triphenylstibindichlorid $(C_6H_5)_3SbCl_2$, das Bromid $(C_6H_5)_3SbBr_2$, das Jodid $(C_6H_5)_3SbJ_2$, ferner das Oxyd $(C_6H_5)_3SbO$ und das Hydroxyd $(C_6H_5)_3Sb(OH)_2$. Theoretisch sind nun

[1] Berichte 1895, 2.

[2] Annalen 233, 39.

noch zwei weitere Reihen von Verbindungen möglich, die sich von dem Antimontrichlorid durch teilweisen Ersatz der Chloratome gegen aromatische Radikale herleiten. Die Verbindungen der ersten Reihe von der Formel $(C_6H_5)_2SbCl$ würden als Diphenylantimon-Verbindungen zu bezeichnen sein, die der zweiten Reihe von der Formel $C_6H_5SbCl_2$ als Monophenylantimon-Verbindungen. Die Anfangsglieder dieser beiden Reihen sind bis jetzt nicht bekannt, obwohl es nicht an Versuchen gefehlt hat, dieselben darzustellen.

Dagegen sind Derivate des Diphenylantimonchlorürs bekannt, die ebenfalls von A. Michaelis und Reese[1] dargestellt worden sind. Es sind dies das Diphenylstibintrichlorid $(C_6H_5)_2SbCl_3 + H_2O$ und die Diphenylstibinsäure $(C_6H_5)_2SbO.OH$. Ferner sind von Löloff[2] entsprechende Verbindungen der Anisylreihe dargestellt worden und zwar das Dichloranisylstibintrichlorid

$$(CH_3OC_6H_2Cl_2)_2SbCl_3$$

und die Dichloranisylstibinsäure $(CH_3OC_6H_2Cl_2)_2Sb.O.OH$.

Die Monophenylarsen-Verbindungen sind schon längere Zeit bekannt, und es kommen die zur Darstellung dieser Verbindung angewandten Methoden auch bei der Darstellung der Antimon-Verbindungen zuerst in Frage. Diese Methoden sind die folgenden:

1) Einwirkung von $AsCl_3$ auf Benzol im Phosphenylapparat.

   Hierbei tritt unter Abspaltung von Salzsäure Ersatz der Chloratome durch C_6H_5 ein.

2) Einwirkung von Arsentrichlorid auf $Hg(C_6H_5)_2$.

   Die Reaktion verläuft hierbei nach folgender Gleichung:

$$Hg(C_6H_5)_2 + 2AsCl_3 = HgCl_2 + 2C_6H_5AsCl_2.$$

---

[1] Annalen 233, 57.

[2] Berichte 1897, Heft 18.

3) Erhitzen von Triphenylarsin mit Arsentrichlorid auf höhere Temperatur. Die Umsetzung verläuft in diesem Falle nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_3As + AsCl_3 = 3\,C_6H_5AsCl_2.$$

Die erste Methode, welche auch zur Darstellung der Arsenverbindung wenig geeignet ist, hat wohl zur Darstellung der Antimonverbindung noch keine Anwendung gefunden. Dagegen ist es versucht worden[1], nach der Methode 3 durch Erhitzen von Triphenylstibin mit Antimontrichlorid das Monophenylantimonchlorür zu erhalten. Doch schlugen die dahin zielenden Versuche fehl. Denn es trat entweder bei niederer Temperatur überhaupt keine Einwirkung ein, oder aber es zersetzte sich bei höherer Temperatur das Gemisch unter Abscheidung von Kohle und Antimon vollkommen.

Eine Darstellung der Diphenylantimon-Verbindungen ist von A. Michaelis und Reese[2] ebenfalls versucht worden und zwar durch Einwirkung von $HgCl_2$ auf Triphenylstibin. Die Umsetzung sollte dabei nach folgender Gleichung vor sich gehen:

$$(C_6H_5)_3Sb + HgCl_2 = (C_6H_5)_2SbCl + C_6H_5HgCl.$$

Die Umsetzung verlief jedoch nach der Gleichung:

$$(C_6H_5)_3Sb + HgCl_2 = (C_6H_5)_3SbCl_2 + Hg_2Cl_2.$$

Es entstand also nur Triphenylantimondichlorid, gleichzeitig wirkte das Triphenylstibin auf das $HgCl_2$ reduzierend ein unter Bildung von Hg_2Cl_2.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Dr. A. Michaelis versuchte ich nun nach der zweiten Methode, welche bei der Darstellung des Monophenylarsenchlorürs ausgezeichnete Resultate giebt, das Monophenylantimonchlorür darzustellen. Die Reaktion sollte nach folgender Gleichung verlaufen:

$$(C_6H_5)_2Hg + 2\,SbCl_3 = HgCl_2 + 2\,C_6H_5SbCl_2.$$

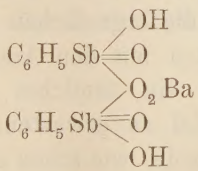
---

[1] Annalen 233; 58.

[2] Annalen 233, 57.

Um eine zu heftige Einwirkung und die damit verbundene Zersetzung der Substanzen zu verhindern, wurde Xylol als Verdünnungsmittel zugegeben. Die Gewichtsverhältnisse entsprachen genau den Forderungen der angegebenen Formel. Es zeigte sich nun, dass bei niederer Temperatur gar keine Einwirkung stattfand. In etwas höherer Temperatur entstand in grosser Menge Monophenylquecksilberchlorid. War diese Verbindung einmal entstanden, so wirkte das Antimontrichlorid auf dieselbe nicht weiter ein. Daneben bildete sich auch $(C_6H_5)_3SbCl_2$ und in viel geringerer Menge $(C_6H_5)_2SbCl_3$. Erhitzte man das Gemisch sofort auf eine sehr hohe Temperatur, etwa 260°, so wurde zwar die Bildung der aromatischen Quecksilberverbindung vermieden, dafür trat aber vollständige Zersetzung ein und es war nicht möglich, aus dem Reaktionsgemisch einen einheitlichen Körper zu isolieren. So konnten also auch bei dieser Methode die Versuchsbedingungen nicht aufgefunden werden, bei denen sich etwa das Monophenylantimonchlorür bildet. Es blieb somit als letzte Methode nur noch die Einwirkung von Antimontrichlorid auf Triphenylstibin übrig. Diese Methode wird bei der Darstellung des Phenylarsenchlorürs in der Weise ausgeführt, dass man das Triphenylarsin mit der zehnfachen Menge Arsenchlorürs übergiesst und die Mischung im zugeschmolzenen Rohre während 48 Stunden einer Temperatur von 240° aussetzt. Die Bildung der Verbindung ist hierbei wesentlich bedingt durch die Dauer der Einwirkung, indem nämlich bei vielleicht 36stündigem Erhitzen sich noch kein oder nur Spuren von Phenylarsenchlorür bilden, während bei 48stündigem Erhitzen sich reichliche Mengen der Verbindung bilden. Bei früheren zur Darstellung der Antimonverbindung unternommenen Versuchen war immer Zersetzung eingetreten; um diese zu verhindern, wurde das Gemisch von Antimontrichlorid und Triphenylstibin mit Xylol verdünnt. Unter diesen Bedingungen verläuft die Reaktion in der gewünschten Weise und liefert besonders bei der

Tolylverbindung sehr gute Ausbeuten. Das Phenylantimonchlorür ist im Gegensatz zu der Arsenverbindung ein fester Körper, in seinen übrigen Eigenschaften dagegen derselben sehr ähnlich. So zeigt es schon in der Kälte einen charakteristischen Geruch, der in der Hitze unerträglich wird und die Schleimhäute der Nase und des Mundes auf das heftigste angreift. Die Verbindung lässt sich im CO_2-Strom unzersetzt destillieren. Beim Behandeln mit Chlor wird dasselbe aufgenommen unter Bildung des Tetrachlorids: $C_6H_5SbCl_4$. Aus diesem entsteht sodann beim Behandeln mit Wasser die Monophenylantimonsäure: $C_6H_5SbO(OH)_2$, welche im Gegensatz zu der Phenylarsinsäure in Wasser nicht löslich ist. Sie lässt sich daher nicht in der Weise darstellen, dass man das Phenylantimonchlorür mit Wasser erwärmt und alsdann einen Chlorstrom einleitet. Das Chlorür wird von der Säure eingehüllt und so der Einwirkung des Chlors entzogen. Die Unlöslichkeit der Säure gestattet auch nicht die Bestimmung des Chlors in dem Phenylantimonchlorür nach der Methode von Carius. Es entsteht nämlich durch die Einwirkung der Salpetersäure auf das Chlorür die Phenylantimonsäure, welche sich von dem Chlorsilber nicht oder nur unvollkommen trennen lässt. Die Phenylantimonsäure ist keine starke Säure, sie löst sich wohl in Ammoniak, aber bei längerem Kochen verliert die Verbindung NH_3, und beim Eindampfen bleibt die Säure unverändert zurück. Die Verbindungen der Säure mit Kalium und Natrium sind zwar existenzfähig, aber im Wasser so löslich, dass sie nur durch Eindampfen erhalten werden können. Das Baryumsalz ist dagegen in Wasser bedeutend schwieriger löslich. Es hat die Formel:



und ist daher ein saures Salz.

Die Salze der Schwermetalle, wie das Silber- und Kupfersalz, sind in Wasser unlöslich. Gegen Natriumkarbonat verhält sich das Phenylnatriumchlorür wie die Arsenverbindung, es entsteht nach folgender Gleichung das Oxyd:

$$C_6H_5SbCl_2 + Na_2CO_3 = CO_2 + C_6H_5SbO + 2NaCl.$$

Aus dieser Verbindung wird sodann das Phenylantimonsulfid C_6H_5SbS durch Behandeln mit Schwefelwasserstoff erhalten. Diese Verbindung krystallisirt, gerade wie das Phenylarsensulfid, in langen farblosen Nadeln.

Die untersuchten Tolylverbindungen entsprachen den Phenylverbindungen fast vollkommen. Doch tritt insofern ein Unterschied auf, als die Bildung der Tolylverbindungen viel glatter erfolgt. Dieses Verhalten trifft schon zu bei der Darstellung des Triphenylstibins und des Tritolylstibins. Bei erster Verbindung entstehen noch immer einige andere Körper nebenher, wie $(C_6H_5)_3SbCl_2$ und $(C_6H_5)_3Sb.O$, während dies bei der Tolylverbindung nicht der Fall ist. Dieselben Verhältnisse wiederholen sich auch bei der Darstellung des Phenyl- und Tolylantimonchlorürs und zwar in der Weise, dass die Ausbeute an der Tolylverbindung eine bedeutend grössere ist.

Im Anschluss an diese Versuche wurde sodann noch das Verhalten des Tritolylstibins gegen Oxydationsmittel untersucht. Die organischen Derivate der Arsensäuren zeigen gegen Oxydationsmittel eine grosse Beständigkeit. — Man kann in den Arsenverbindungen, welche Reste von Kohlenwasserstoffen enthalten, die vorhandenen CH_3-Gruppen zu COOH oxydieren, ohne dass ein Zerfall des Moleküls oder besonders eine Abspaltung des Arsenrestes stattfände. Da nun die organischen Antimonverbindungen in vielen Eigenschaften mit den Arsenverbindungen übereinstimmen, so war ein ähnliches Verhalten derselben gegen Oxydationsmittel zu erwarten. Speziell untersucht in dieser Hinsicht wurde, wie schon erwähnt, das Tritolylstibin $(C_6H_4CH_3)_3Sb$.

La Coste[1] hatte aus dem Tritolylarsin durch Oxydation die Tribenzarsinsäure von der Formel:

$$(C_6H_4COOH)_3As(OH)_2$$

erhalten. Die Oxydation des Tritolylstibins konnte daher zu der Tribenzstibinsäure: $(C_6H_4COOH)_3Sb(OH)_2$ führen. Was die Oxydationsmittel anbetrifft, so führen konz. Salpetersäure oder Chromsäure zu keinem Resultate, dagegen wirkt Kaliumpermanganat in alkalischer Lösung leicht in der gewünschten Weise ein. Es ist hierbei nicht nötig, von dem Tritolylantimonoxyd $(C_6H_4CH_3)_3SbO$ auszugehen, man kann vielmehr direkt das Tritolylstibin in fein gepulvertem Zustande anwenden. Die Oxydation verläuft aber nicht so glatt wie bei der Arsenverbindung, denn die Ausbeute bleibt hinter der theoretischen nicht unwesentlich zurück.

Die Tribenzstibinsäure lässt sich ableiten von einer Perhydroxylantimonsäure $H_3SbO_4.H_2O = Sb(OH)_5$, in welcher drei OH-Gruppen durch den Rest C_6H_4COOH ersetzt sind. In Wasser ist die Säure, entsprechend der Schwerlöslichkeit der Antimonsäure, nur wenig löslich. Alkalien gegenüber verhält sie sich wie eine dreibasische Säure, indem nur die H-Atome der Karboxyl-Gruppe durch Metall ersetzt werden. Dieselben sind, wie auch die Salze der Erdalkalien, in Wasser löslich, dagegen sind die Salze der Schwermetalle in Wasser nicht löslich.

Während es La Coste gelungen war, die Tribenzarsinsäure zu reduzieren und so zu einer Arsintribenzoesäure zu gelangen von der Formel: $(C_6H_4COOH)_3As$, schlugen bei der Antimonverbindung alle dahin zielenden Versuche fehl. Weder Natriumamalgam noch Schwefelwasserstoff bewirkten eine Reduktion.

[1] Annalen 208, 28.

Experimenteller Teil.

Einwirkung von Antimontrichlorid auf Quecksilberdiphenyl.

Das nötige Quecksilberdiphenyl $Hg(C_6H_5)_2$ wurde nach der bekannten Methode, durch Einwirkung von Natriumamalgam auf ein Gemisch von Brombenzol, Xylol und wenig Essigester dargestellt. Die Rohverbindung wurde zuerst auf Thonplatten gestrichen und dann zweimal aus absolutem Alkohol umkrystallisiert um ölige Beimengungen zu entfernen. Der Schmelzpunkt der so gereinigten Verbindung lag bei 124°.

Es wurden folgende Versuche angestellt:

5 g der Verbindung wurden in der vierfachen Menge wasserfreiem Xylol gelöst und die berechnete Menge, 3,1 g, Antimontrichlorid zugegeben. Das Gemisch wurde in einer Schiessröhre während 5—6 Stunden auf 80°—100° erwärmt. Es zeigte sich jedoch, dass bei dieser Temperatur überhaupt keine Einwirkung stattgefunden hatte. Die Schiessröhre wurde deshalb bei einem zweiten Versuche einer Temperatur von 120°—130° während 8 Stunden ausgesetzt. Beim Öffnen der Röhre war kein Druck wahrzunehmen, der Inhalt war zum grössten Teil krystallinisch erstarrt. Die Krystalle wurden abfiltriert und aus heissem Benzol, in dem sie in der Kälte fast unlöslich sind, umkrystallisiert. So gereinigt, bildete die

Verbindung weisse atlasglänzende Blättchen. Der Schmelzpunkt lag bei 248 °.

Dieser Schmelzpunkt stimmt mit dem des Monophenylquecksilberchlorids, $Hg C_6 H_5 Cl$, der bei 250° angegeben ist, so nahe überein, dass beide Verbindungen wohl als identisch angesprochen werden dürfen; besonders, da auch die sonstigen Eigenschaften, Löslichkeitsverhältnisse, Aussehen mit denen des $C_6 H_5 Hg Cl$ übereinstimmen. Es hatte also eine Umsetzung stattgefunden und das eventuell gebildete Monophenylantimonchlorür musste sich in dem Filtrate finden. Dasselbe gab mit Wasser einen reichlichen Niederschlag von Algarothpulver. Es enthielt daher noch Antimontrichlorid. Um es von diesem zu befreien, wurde so lange mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt, bis in der ablaufenden Salzsäure durch Wasser kein Niederschlag mehr entstand. Alsdann wurde die Lösung mit Chlorcalcium getrocknet und das Xylol im Vakuum abdestilliert. Der Rückstand bildete eine braune, ziemlich dicke Flüssigkeit, die im Exsikkator der Verdunstung überlassen wurde. Nach längerem Stehen schied sich ein Körper in kleinen Nadeln aus. Dieselben wurden auf einer Thonplatte von dem anhaftenden Öl befreit und sodann aus Äther umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt dieser Verbindung lag bei 143 °. Der Körper ist das schon bekannte Triphenylstibindichlorid.

$$(C_6 H_5)_3 Sb Cl_2.$$

Der Schmelzpunkt dieser Verbindung ist bei 143 ° angegeben. Um ganz sicher zu gehen, wurde noch eine Chlorbestimmung ausgeführt, die folgende Werte ergab:

0,2041 g Substanz gaben 0,1372 g Chlorsilber, entsprechend 16,60 % Cl.

Berechnet:	Gefunden:
$(C_6 H_5)_3 Sb Cl_2$	
Cl = 16,82 %	16,70 %

Daneben hatte sich noch ein anderer Körper in viel geringerer Menge abgeschieden. Der Schmelzpunkt der

rohen Verbindung lag gegen 180 °, was auf die Verbindung

$$(C_6H_5)_2SbCl_4$$

deutet, deren Schmelzpunkt zu 180 ° angegeben ist. Aus Alkohol konnte die Verbindung in körnigen Krystallen erhalten werden und aus verdünnter Salzsäure in langen dünnen Nadeln. Die so erhaltenen Krystalle schmolzen scharf bei 180 °, sodass an der Identität der beiden Verbindungen wohl nicht zu zweifeln ist. Andere Körper neben den genannten zu isolieren, war nicht möglich, sodass also bei diesem Versuche ein Monophenylantimonchlorür sich nicht gebildet haben konnte. Als später die Darstellung des Phenylantimonchlorürs auf andere Weise geglückt war, wurde noch folgender Versuch angestellt.

10 g $Hg(C_6H_5)_2$ wurden in 10 g wasserfreiem Xylol gelöst und die berechnete Menge, 12 g $SbCl_3$, zugesetzt. Die Mischung wurde im Sandbade während fünf Stunden auf einer Temperatur von 270 ° erhalten. Nach dem Erkalten bestand der Inhalt des Kolbens aus einer schmierigen Masse, aus der sich nichts isolieren liess. Da diese Temperatur wohl zu hoch gewesen war, wurde bei einem zweiten Versuche nur bis 250 ° erhitzt. Nach dem Filtrieren wurde destilliert, doch ging alles bis 240 ° über, sodass kein $C_6H_5SbCl_2$ vorhanden sein konnte, da dieses erst über 280 ° übergeht.

Von weiteren Versuchen in dieser Richtung wurde daher abgesehen.

Einwirkung von Antimontrichlorid auf Triphenylstibin.

Als Ausgangsmaterial diente das Triphenylstibin, das nach den Angaben von A. Michaelis dargestellt wurde. Bei der Darstellung zeigte es sich, dass es vorteilhaft ist, das Rekationsgemisch statt eines Tages, zwei Tage unter

Eis stehen zu lassen, weil dadurch sowohl die Ausbeute verbessert als auch besonders ein viel reineres Produkt gewonnen wird. Das Rohprodukt wurde zuerst in die Chlorverbindung, das Triphenylstibindichlorid

$$(C_6 H_5)_3 Sb Cl_2$$

übergeführt und diese Verbindung durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt. Sie zeigte alsdann den richtigen Schmelzpunkt 143 °. Alsdann wurde sie mit Schwefelwasserstoff reduziert und nach dem Trocknen aus wasserfreiem Petroläther umkrystallisiert. So gereinigt schmolz das Triphenylstibin bei 48 °. Dieser Schmelzpunkt stimmt mit dem von den ersten Darstellern angegebenen überein.

Es wurden nun 10 g des getrockneten Triphenylstibins mit 13 g Antimontrichlorid und etwas ganz wasserfreiem Xylol in ein Schiessrohr eingeschmolzen und das Gemisch 48 Stunden auf 240 ° erhitzt. Es ist durchaus nötig die Schiessofenwärme auf der angegebenen Temperatur zu erhalten, da die Ausbeute sonst stark reduziert wird. Steigt die Temperatur über 250 °, so wird meistens das Ganze zersetzt und der Inhalt stellt dann eine harzige Masse dar. Nach dem Erkalten wurden die Röhren mit grosser Vorsicht geöffnet, nicht des Druckes wegen, denn ein solcher ist nicht oder fast nicht vorhanden, sondern weil das Phenylantimonchlorür, gerade wie das Phenylarsenchlorür in Berührung mit der Haut einen sehr unangenehmen schmerzhaften Ausschlag erzeugt. Auch bei den übrigen Operationen mit diesem Körper wurde deshalb immer mit der nötigen Vorsicht verfahren. Der Inhalt der Rohre stellte eine schwach braun gefärbte Flüssigkeit dar.

Auf dem Boden der Röhre hatte sich eine geringe Menge eines schwarzen Niederschlages abgesetzt. Die Flüssigkeit wurde von demselben abfiltriert und sodann zur Entfernung des überschüssigen Antimontrichlorids im Scheidetrichter mit verdünnter Salzsäure ausgeschüttelt. Hierbei kann man schon sehen, ob die Reaktion in der richtigen Weise verlaufen ist, da in einem solchen Falle

fast gar kein unverändertes Antimontrichlorid übrig geblieben ist. Die so behandelte Lösung wurde mit Chlorcalcium getrocknet und alsdann der Destillation unterworfen. Nachdem das Xylol übergegangen war, wurde durch den Apparat ein trockener CO_2-Strom geleitet und, nachdem alle Luft verdrängt war, weiter destilliert. Von 150 °—220° ging fast nichts über, dann folgte eine geringe Menge Flüssigkeit die im Wesentlichen aus Antimontrichlorid bestand. Bis 280° ging wieder nichts über, dann aber destillierte von 270 °—300 ° eine dicke Flüssigkeit, die nach einigen Tagen, besonders in der Kälte, fast vollkommen erstarrte. Die Krystalle wurden auf einer Thonplatte von dem anhaftenden Öl befreit und im Exsikkator getrocknet. Es zeigte sich, dass demselben jedoch hartnäckig eine geringe Menge Antimontrichlorid anhaftete. Sie wurden deshalb noch einmal destilliert, wobei bei weitem der grösste Teil bei 290° überging. Auf diese Weise wurden weisse Krystalle erhalten, die der Analyse zufolge:

Monophenylantimonchlorür

$C_6 H_5 Sb Cl_2$

darstellten.

Chlor-Bestimmung.

Dieselbe wurde in folgender Weise ausgeführt. Die abgewogene Substanz wurde auf dem Wasserbade mit chlorfreier Natronlauge bis zur vollständigen Zersetzung erwärmt. Sodann wurde mit Wasser verdünnt und mit Salpetersäure angesäuert. Nachdem von dem Niederschlage abfiltriert war, wurde das Filtrat in der bekannten Weise mit Silbernitrat gefällt

0,2970 g Substanz gaben 0,3113 g Chlorsilber = 26,12 % Chlor.

Berechnet:	Gefunden:
$C_6 H_5 Sb Cl_2$	
Cl = 26,40 %.	26,12 %.

Die Verbrennung mit Bleichromat ergab folgende Werte:

0,3128 g Substanz gaben 0,3041 g CO_2 und 0,0470 g H_2O, entsprechend 26,50 % C und 1,66 % H.

Berechnet für $C_6H_5SbCl_2$	Gefunden:
C = 26,83 %	26,50 %
H = 1,80 %.	1,66 %.

Das Phenylantimonchlorür schmilzt bei 58 ° und siedet in einer Kohlensäureathmosphäre unzersetzt bei 290 °. Die Verbindung ist sehr leicht löslich in kaltem Alkohol, leicht löslich in Benzol, Xylol, Äther und Petroläther. Von Wasser wird sie nicht verändert, sondern schmilzt beim Erwärmen unter demselben zu einer klaren Flüssigkeit, die beim Abkühlen langsam wieder erstarrt. Das Phenylantimonchlorür besitzt in der Kälte einen schwachen Geruch, der aber beim Erhitzen unerträglich wird und die Schleimhäute des Mundes und der Nase auf das heftigste angreift.

Um das Phenylantimontetrachlorid darzustellen, wurde die Verbindung in Äther gelöst, und die abgekühlte Lösung mit Chlor gesättigt. Nach dem Verdunsten blieb eine Krystallmasse zurück. Die davon ausgeführte Chlorbestimmung lieferte jedoch kein befriedigendes Resultat. Das Tetrachlorid wird durch Wasser zersetzt und löst sich in Alkalien leicht auf.

Monophenylantimonoxyd.

C_6H_5SbO.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde das Phenylantimonchlorür mit Wasser übergossen und unter Erwärmen festes Natriumcarbonat eingetragen, bis keine Entwickelung von Kohlensäure mehr erfolgte. Es bedurfte hierzu einiger Zeit, da das feste Oxyd das Chlorür einhüllte und so die Einwirkung verhinderte. Es wurde sodann von dem festen

Kuchen abfiltriert und derselbe mit heissem Wasser ausgewaschen. Nach dem Trocknen wurde derselbe in heissem Alkohol gelöst und die Lösung der Verdunstung überlassen. Nach einiger Zeit hatte sich die Verbindung in Krystallen abgeschieden, deren Schmelzpunkt bei 150° lag. Das Oxyd hat einen intensiven Geruch, der besonders beim Erhitzen zu Tage tritt und alsdann unerträglich wird. Es ist, wenn auch nur wenig, mit den Wasserdämpfen flüchtig, deshalb tritt der intensive Geruch besonders bei der Darstellung hervor. In Wasser ist die Verbindung nicht löslich, durch Salzsäure entsteht daraus wieder das Chlorid. Aus diesem Grunde wirkt das Wasser nicht auf das Chlorür ein, es konnten ja nur Salzsäure und das Oxyd entfliehen, die dann in der angegebenen Weise wieder aufeinander wirken würden.

Zur Antimonbestimmung wurde die Substanz. mit Kalk gemischt, im Sauerstoffstrom erhitzt.

0,3642 g Substanz gaben 0,2584 g $Sb\,O_2$

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6\,H_5\,Sb\,O$	
56,34 %	56,01 %

Monophenylantimonsulfid.

Diese Verbindung wurde dargestellt, indem das Phenylantimonoxyd in Alkohol unter Zusatz von Ammoniak gelöst und längere Zeit Schwefelwasserstoff durchgeleitet wurde. Die Mischung wurde eine Stunde lang auf dem Wasserbade erwärmt und nochmals Schwefelwasserstoff durchgeleitet. Die Flüssigkeit wurde dann mit Salzsäure angesäuert und der ausgeschiedene Körper durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt. Das Phenylantimonsulfid bildet lange farblose Nadeln, die bei 65° schmelzen. Dieselben sind in Alkohol leicht löslich.

Die Schwefel-Bestimmung wurde nach der Methode von Carius ausgeführt.

0,3241 g Substanz gaben 0,3302 g $BaSo_1$ = 13,91 % S.

Berechnet für	Gefunden:
C_6H_5SbS	
S = 14,05 %.	13,93 %.

Monophenylantimonsäure.

$C_6H_5SbO(OH)_2$.

Die Darstellung dieser Säure geschah in derselben Weise, wie von A. Michaelis und La Coste aus dem Phenylarsenchlorür die Phenylarsensäure erhalten wurde.

Es wurde zuerst das Phenylantimonchlorür mittels Chlor in das Tetrachlorid verwandelt und diese Verbindung alsdann mit Wasser erhitzt. Dann wurde so lange verdünnte Natronlauge zugegeben, bis sich alles gelöst hatte. Die Verbindung löste sich mit der grössten Leichtigkeit zu einer nur schwach trüben Flüssigkeit. Nachdem von dem Ungelösten abfiltriert war, wurde das Filtrat vorsichtig mit Salzsäure versetzt. Es schied sich die Säure als weisse, äusserst voluminöse Masse ab. Dieselbe bildete nach dem Trocknen ein feines weisses Pulver, das auch unter der Lupe keine krystallinische Struktur erkennen liess. Die Säure ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak, ätzenden und kohlensauren Alkalien, sowie in Eisessig. Aus ihren Salzen wird sie durch verdünnte Säuren wieder ausgefällt, aus ihrer Lösung in Eisessig fällt sie beim Verdünnen mit Wasser aus. Im Röhrchen erhitzt, bleibt sie bis 200° unverändert, in höherer Temperatur zersetzt sie sich vollkommen unter Verbreitung eines sehr stark und unangenehm riechenden Dampfes. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt sie mit bläulich weisser Flamme. Die Verbrennung ergab folgende Werte: 0,4418 g Substanz gaben 0,4742 g CO_2 und 0,1116 g H_2O entsprechend 29,27 % C und 2,82 % H.

Berechnet für	Gefunden:
$C_6H_5SbO(OH)_2$	$C_6H_5SbO(OH)_2$
C = 29,16 %	29,27 %
H = 2,84 %.	2,82 %.

Das phenylantimonsaure Ammonium ist nicht existenzfähig. Die Säure löst sich zwar leicht in Ammoniak, doch entweicht beim Erhitzen der Lösung sowohl das überschüssige als auch das gebundene Ammoniak. Erhitzt man daher, so trübt sich allmälig die Flüssigkeit und nach dem Eindampfen besteht der Rückstand aus reiner Säure.

Phenylantimonsaures Natrium.

Dieses Salz wurde dargestellt, indem die Säure unter Erwärmen in wässerigem Natronkarbonat gelöst wurde, doch so, dass noch etwas Säure im Überschuss blieb. Da sich aus der filtrierten und stark konzentrierten Lösung auch nach längerem Stehen nichts abschied, so wurde die Lösung vollständig eingedampft, wobei das Natriumsalz als zerfliessliche Masse zurückblieb, die sich in Wasser leicht wieder löste.

Da auch das

Phenylantimonsaure Kalium

ganz ähnliche Eigenschaften zeigte, so wurde von einer weiteren Untersuchung dieser Salze abgesehen und das

Phenylantimonsaure Baryum

$(C_6H_5SbO_2OH)_2Ba$

dargestellt. Die Säure wurde in Ammoniak gelöst und der grösste Teil des überschüssigen Ammoniaks durch Erhitzen vertrieben. Darauf wurde die Lösung mit Baryumchlorid versetzt. War die Lösung nicht allzu verdünnt, so fiel das Baryumsalz sofort als feiner weisser Niederschlag nieder.

Die Analyse dieses Salzes konnte in folgender einfachen und praktischen Weise bewerkstelligt werden. Die abgewogene Menge der Substanz wurde in einem Becherglase mit Salzsäure und Wasser erwärmt, wobei sich die Phenylantimonsäure sofort ausschied. Dieselbe wurde ausgewaschen und im Filtrate das Baryum in bekannter Weise mit Schwefelsäure gefällt.

0,5003 g Substanz gaben 0,1840 g $BaSO_4$.

Berechnet für $(C_6H_5SbO_2OH)_2Ba$	Gefunden:
Ba = 21,78 %.	21,60 %.

Im Trockenschrank bis 110° erhitzt, verliert das Salz kein Wasser, in höherer Temperatur zersetzt es sich vollkommen.

Phenylantimonsaures Kupfer.

Um dieses Salz darzustellen, wurde die Säure in Ammoniak gelöst und das überschüssige NH_3 durch Erhitzen vertrieben. Dann wurde die Lösung mit Kupfersulfatlösung versetzt, worauf das Salz als schwach grüner Niederschlag ausfiel. Nach dem Trocknen bildet es ein amorphes grünes Pulver, das in heissem und kaltem Wasser gleich unlöslich ist.

Einwirkung von Antimontrichlorid auf Tritolylstibin.

Monotolylantimonchlorür

$C_6H_4CH_3SbCl_2$.

Das Tritolylstibin wurde nach der bei der Tribenzstibinsäure angegebenen Methode dargestellt.

Da die Umsetzung nach folgender Gleichung verlaufen sollte:

$$(C_6H_4CH_3)_3Sb + 2SbCl_3 = 3C_6H_4CH_3SbCl_2,$$

se wurden, dieser Gleichung entsprechend, 10 g Tytolyl-stibin und 12 g Antimontrichlorid in wenig wasserfreiem Xylol gelöst und die Mischung im zugeschmolzenen Rohre 48 Stunden lang auf 245° erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Röhre vorsichtig geöffnet und der halbflüssige Inhalt von dem geringen schwarzen Niederschlage abfiltriert. Die Reaktion verläuft bei der Tolylverbindung bedeutend glatter als bei der Phenylverbindung, denn beim Behandeln mit Salzsäure konnte der Lösung weder kein überschüssiges Antimontrichlorid entzogen werden. Die Lösung wurde alsdann mit Chlorcalcium getrocknet und darauf der Destillation unterworfen. Gleichzeitig wurde durch den ganzen Apparat ein trockener CO_2-Strom durchgeleitet. Bis 150° war fast alles Xylol abdestilliert. Von da an ging bis 360° fast nichts über. Die Destillation wurde deshalb ohne Thermometer so lange fortgesetzt, bis Zersetzung eintrat, was an der Braunfärbung der übergehenden Tropfen erkannt wurde. Im Kolben blieb ein geringer schwarzer Rückstand. Das Destillat war eine dicke, stark lichtbrechende Flüssigkeit, die nach kurzer Zeit zu einer weissen Krystallmasse fast vollständig erstarrte. Auf einer Thonplatte wurde sie von dem anhaftenden Öl befreit und noch einmal im CO_2-Strom destilliert. Diese Verbindung ist der Analyse zufolge das Monotolylantimonchlorür

$$C_6H_4CH_3SbCl_2$$

Die Chlorbestimmung, die in derselben Weise wie bei der Phenylverbindung ausgeführt wurde, ergab folgende Werte:

0.4080 g Substanz gaben 0.4174 g AgCl.
0.2096 g Substanz gaben 0.2143 g AgCl.
0.3341 g Substanz gaben 0.1822 g Sb_2S_3.

Berechnet für $C_6H_4CH_3SbCl_2$	Gefunden:
Cl = 25.20 %	25.38 %
=	25.45 %
Sb = 42.55 %	42.91 %

Das Monotolylantimondichlorür ist leicht löslich in Alkohol, Äther, Benzol, Petroläther und Xylol, doch krystallisirt es aus diesen Lösungen nur schwierig aus. Am schönsten krystallisirt erhält man es durch Destillation. Der Schmelzpunkt der Verbindung liegt bei 93.5°. im CO_2-Strom lässt es sich ohne Zersetzung destillieren.

Das Tolylantimondichlorür nimmt mit grosser Begierde Chlor auf und bildet damit das Tetrachlorid

$$C_6H_4CH_3SbCl_4.$$

Dasselbe wurde dargestellt, indem das Chlorür in Äther gelöst wurde und unter Abkühlen im langsamen Chlorstrom, der durch Schwefelsäure getrocknet war, eingeleitet wurde. Das Tolylantimontetrachlorid wird durch Wasser zersetzt und liefert die

Monotolylantimonsäure.

$$C_6H_4CH_3SbO.(OH)_2.$$

Zur Darstellung wurde das Tetrachlorid mit Wasser erwärmt und so lange verdünnte Natronlauge zugegeben, bis sich alles gelöst hatte. Auch hier trat leicht vollkommene Lösung ein, und durch vorsichtigen Zusatz von verdünnter Salzsäure fiel die Säure als weisse voluminöse Masse nieder, welche nach dem Trocknen ein weisses Pulver ohne krystallinische Struktur darstellte. In Wasser ist die Säure nicht löslich, wohl aber in Ammoniak, ätzenden und kohlensauren Alkalien. Ebenso in Eisessig; aus letzterer Lösung wird sie durch Zusatz von Wasser wieder gefällt. Sie kann bis 260° im Röhrchen erhitzt werden, ohne dass sie eine Veränderung erleidet. Auf dem Platinblech erhitzt, verbrennt sie.

Die Verbrennung ergab folgende Werte:

0,5131 g Substanz gaben 0,6078 g CO_2 und 0,1582 g H_2O, entsprechend 32,28 % C und 3,45 % H.

Berechnet für $C_6H_4CH_3SbO.(OH)_2$	Gefunden:
C = 32,14 %	32,28 %
H = 3,42 %.	3,45 %.

Salze der Tolylantimonsäure.

Das Ammoniumsalz konnte ebenfalls nicht dargestellt werden, denn beim Eindampfen der in Ammoniak gelösten Säure blieb die reine Säure zurück.

Das Kalium und Natriumsalz der Säure zeigten ganz ähnliche Eigenschaften wie die entsprechenden Salze der Phenylantimonsäure, auch sie konnten nur durch Eindampfen erhalten werden und stellten ebenfalls eine mehr oder minder zerfliessliche Masse dar.

Tolylantimonoxyd.

$C_6H_4 CH_3 Sb O.$

Es wurde genau so erhalten, wie die Phenylverbindung. Das Chlorür wurde mit Wasser erwärmt und dann festes Natronkarbonat eingetragen, bis keine Kohlensäure-Entwicklung mehr stattfand. Der feste Kuchen wurde mit Wasser ausgewaschen und dann getrocknet. Zur weiteren Reinigung wurde derselbe gepulvert und mit kaltem Alkohol ausgewaschen, um etwa unzersetztes Tolylantimonchlorür zu entfernen, sodann in heissem Alkohol gelöst und die Lösung der Verdunstung überlassen. Die Verbindung hatte sich nach einiger Zeit in sternförmigen Krystallen ausgeschieden. Dieselben sind unlöslich in Wasser. Salzsäure wirkt in derselben Weise darauf ein, wie beim Phenylantimonoxyd. Bei 200° schmelzen sie und in höherer Temperatur tritt Zersetzung ein.

Tolylantimonsulfid.

$C_6H_4.CH_3 SbS.$

Die Verbindung wurde analog der Phenylverbindung durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf die Lösung des Oxyds in Alkohol und Ammoniak dargestellt. Sie bildet lange Nadeln, die in heissem Alkohol leicht löslich sind. Die S-Bestimmung hatte folgendes Resultat:

0,2408 g Substanz gaben 0,2370 g $BaSO_4$, entsprechend 13,42 % S.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_4CH_3SbS$	
S = 13,18 %.	13,42 %.

Darstellung der Tribenzstibinsäure.

Das erforderliche p-Tritolylstibin wurde aus p-Bromtoluol nach der von A. Michaelis und Genzken angegebenen Methode erhalten. Nach zweimaligem Umkrystallisieren der Verbindung aus einem Gemisch von Äther und Alkohol schmolz dieselbe bei 128°; dieser Schmelzpunkt stimmt mit dem angegebenen überein.

Zur Darstellung der Tribenzstibinsäure wurde direkt das Tritolylstibin angewandt.

10 g der Verbindung wurden ganz fein gepulvert und im Verlauf von drei Tagen ganz allmälig in eine alkalische Lösung von 12 g $KMnO_4$ in 300 g Wasser eingetragen. Der Kolben, in dem die Oxydation stattfand, wurde während der drei Tage in einem Wasserbade auf einer Temperatur von 70—80° erhalten.

Nach der angegebenen Zeit hatte sich eine grosse Menge Braunstein abgeschieden, und einige Tropfen Alkohol genügten, um den Kolbeninhalt zu entfärben. Sodann wurde von dem Braunstein abfiltriert und das Filtrat auf ein kleines Volumen eingedampft; dann verdünnte Salzsäure zugegeben. Auf diese Weise fällt die freie Säure als weisser voluminöser Niederschlag aus, der nach dem Trocknen ein amorphes Pulver darstellt. Die Säure besitzt die Formel:

$$(C_6H_4COOH)_3Sb(OH)_2.$$

Die Verbrennung ergab folgende Werte:

0,2405 g Substanz gaben 0,4284 g CO_2 und 0,0714 g H_2O.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_6H_4COOH)_3SbO_2H_2$	
C = 48,75 %	48,53 %
H = 3,28 %.	3,32 %.

Die Säure ist in heissem Wasser nur wenig löslich, in kaltem fast garnicht. In heissem Alkohol ist sie löslich und krystallisiert daraus beim Verdunsten in undeutlichen Krystallen. In Äther, Benzol ist sie nicht löslich. Dagegen ist sie in Natronlauge oder wässrigem Natriumcarbonat, in letzterem unter Aufbrausen löslich, und fällt auf Zusatz einer Säure wieder aus. Bis 300 ° erhitzt, schmilzt sie nicht, in noch höherer Temperatur tritt vollkommene Zersetzung ein.

Die Ausbeute an Säure liess aber sehr zu wünschen übrig; denn 10 g Tritolylstibin ergaben höchstens 1,5 g Säure. Um eventuell eine bessere Ausbeute zu bekommen, wurden 5 g Tritolylstibin in Wasser suspendiert und 5 g KOH zugegeben. Dann wurde im Verlauf mehrerer Tage die berechnete Menge $KMnO_4$, in Wasser gelöst, hinzugegeben. Im Übrigen wurde genau so verfahren, wie beim ersten Versuche. Es zeigte sich jedoch, dass diese Methode noch weniger Ausbeute liefert, als die erste.

Von den Salzen der Säure wurden folgende dargestellt.

1. Das Kaliumsalz.

$(C_6H_4COOK)_3SbO$.

Zur Darstellung dieser Verbindung wurde die Säure in K_2CO_3 gelöst, und die Lösung eingedampft. Der Rückstand wurde mit heissem Alkohol ausgezogen und dieser Auszug verdunstet. Das Kaliumsalz blieb in kleinen Krystallen zurück; dieselben sind in Wasser leicht löslich.

Die Verbrennung ergab folgende Werte:

0,4053 g Substanz gaben 0.6175 g entsprechend 41,43 % C.

Die Wasserbestimmung ging verloren.

Berechnet für:	Gefunden:
$(C_6H_4COOK)_3SbO$	
C = 41,10 %.	41,43 %.

2. Das Natriumsalz.

Es wurde auf dieselbe Weise dargestellt, wie das Kaliumsalz, und zeigte in seinem Verhalten ganz ähnliche Eigenschaften.

Doch ist es in Alkohol viel schwerer löslich als das erste Salz. Versetzt man eine Lösung dieses Salzes in Wasser mit einer Lösung von Silbernitrat, so fällt ein weisslich grüner Niederschlag aus. Nach dem Auswaschen und Trocknen stellte derselbe ein dunkelgrünes Pulver dar. Diese Verbindung ist

3. Das Silbersalz.

Nach der Analyse kommt demselben eine von den beiden erst genannten Salzen verschiedene Formel zu.

Für die Formel:

$$(C_6H_4COOAg)_3SbO$$

berechnen sich 39,28 % Ag, die Analyse ergab aber 44,02 % Ag. Diese Zahl würde annähernd für ein Salz von folgender Zusammensetzung passen:

$$(C_6H_4COOAg)_3SbOHOAg,$$

welche 44,9 % Ag verlangt; doch soll damit keineswegs gesagt sein, dass das vorliegende Salz nun wirklich die angedeutete Zusammensetzung hat. Zu einer weiteren Untersuchung reichte leider die vorhandene Säure nicht aus.

Weiterhin wurde versucht, die Säure zu reduzieren um so zu einer

Antimontribenzoesäure

zu gelangen. Vorweg sei bemerkt, dass alle dahin zielenden Versuche resultatlos verliefen.

Als erstes Reduktionsmittel kam Natriumamalgam zur Anwendung. 5 g der Säure wurden in der erforder-

lichen Menge verdünnter Natronlauge gelöst und die Lösung mit 300 g Wasser versetzt. Dann wurde im Verlauf mehrerer Tage 300 g fünfprozentiges Natriumamalgam zugegeben und das Ganze schliesslich nach einiger Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, bis jede Wasserstoffentwicklung aufgehört hatte. Sodann wurde von dem metallischen Quecksilber abgegossen und die Flüssigkeit auf ein kleines Volumen eingedampft. Nach vorsichtigem Zusatz von Salzsäure entstand ein weisser voluminöser Niederschlag der sich bei näherer Untersuchung als unveränderte Tribenzstibinsäure erwies. Es konnte fast die ganze Menge der angewandten Säure wieder gewonnen werden.

Als weiteres Reduktionsmittel diente Schwefelwasserstoff. Die Säure wurde in verdünntem Ammoniak gelöst und zwei Stunden lang im kräftigen H_2S-Strom hindurch geleitet. Dann wurde einige Zeit auf dem Wasserbade erwärmt und nochmals H_2S einige Stunden lang hindurch geleitet. Doch zeigte sich auch in diesem Falle, dass keine Reduktion stattgefunden hatte.

Es wurde daher von weiteren Versuchen abgesehen.